

Rec'd PCT/PTO Res'd PCR 2005 07 APR 2005

PCT/JP 03/12881
08.10.03

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 31 OCT 2003

10/520524
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年10月 8日

出願番号

Application Number:

特願2002-294563

[ST.10/C]:

[JP 2002-294563]

出願人

Applicant(s):

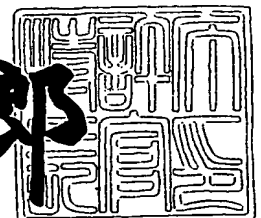
呉羽化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 6月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY 出願番号 出証特2003-3050172

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5934

【提出日】 平成14年10月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 63/78
C08G 63/08

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合1 6 呉羽化学工業株式会社錦
総合研究所内

【氏名】 佐藤 浩幸

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合1 6 呉羽化学工業株式会社錦
総合研究所内

【氏名】 星 智広

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合1 6 呉羽化学工業株式会社錦
総合研究所内

【氏名】 岡田 康

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合1 6 呉羽化学工業株式会社錦
総合研究所内

【氏名】 鈴木 義紀

【特許出願人】

【識別番号】 000001100

【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

【代表者】 天野 宏

【代理人】

【識別番号】 100093528

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 繁明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 062189

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9005882

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 脂肪族ポリエステル製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造する方法において、水分含有率が60ppm以下の精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整することにより、脂肪族ポリエステルの溶融粘度、分子量、及び黄色度のうちの少なくとも一つの物性を制御することを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造方法。

【請求項2】 精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整するに際し、予め求めておいた環状エステル中の全プロトン濃度と制御すべき物性値との間の関係式に基づいて、制御すべき物性の目標値に対応する全プロトン濃度となるように、環状エステルに添加する水の量を調整する請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 環状エステル中の全プロトン濃度が、環状エステル中に不純物として含まれるヒドロキシカルボン酸化合物と水との合計量に基づいて算出されるものである請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 ヒドロキシカルボン酸化合物が、 α -ヒドロキシカルボン酸及び直鎖状の α -ヒドロキシカルボン酸オリゴマーである請求項3記載の製造方法。

【請求項5】 精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を0.09モル%超過2.0モル%未満の範囲内に調整する請求項1記載の製造方法。

【請求項6】 環状エステルが、グリコリド単独またはグリコリド60重量%以上とグリコリドと開環共重合可能な他の環状モノマー40重量%以下との混合物である請求項1記載の製造方法。

【請求項7】 精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整した後、環状エステルを触媒の存在下に加熱溶融させ、次いで、溶融状態の環状エステルを開環重合して生成ポリマーを析出させる請求項1記載の製造方法。

【請求項 8】 精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整した後、環状エステルを触媒の存在下に溶融槽内で加熱溶融させ、次いで、溶融状態の環状エステルを両端が開閉可能な複数の管を備えた重合装置に移送し、各管内で密閉状態で開環重合して生成ポリマーを析出させる請求項 1 記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、グリコリドなどの環状エステルを開環重合して、ポリグリコール酸などの脂肪族ポリエステルを製造する方法に関し、さらに詳しくは、精製した環状エステルを出発原料として用い、該環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整することにより、脂肪族ポリエステルの溶融粘度、分子量、及び黄色度のうちの少なくとも一つの物性を制御する脂肪族ポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリグリコール酸やポリ乳酸等の脂肪族ポリエステルは、土壌や海中などの自然界に存在する微生物または酵素により分解されるため、環境に対する負荷が小さい生分解性高分子材料として注目されている。また、脂肪族ポリエステルは、生体内分解吸収性を有しているため、手術用縫合糸や人工皮膚などの医療用高分子材料としても利用されている。

【0003】

脂肪族ポリエステルの中でも、ポリグリコール酸は、酸素ガスバリア性、炭酸ガスバリア性、水蒸気バリア性などのガスバリア性に優れ、耐熱性や機械的強度にも優れているので、包装材料などの分野において、単独で、あるいは他の樹脂材料などと複合化して用途展開が図られている。

【0004】

脂肪族ポリエステルは、例えば、グリコール酸や乳酸などの α -ヒドロキシカルボン酸の脱水重縮合により合成することができるが、高分子量の脂肪族ポリエ

ステルを効率よく合成するには、一般に、 α -ヒドロキシカルボン酸の二分子間環状エステルを合成し、該環状エステルを開環重合する方法が採用されている。例えば、グリコール酸の二分子間環状エステルであるグリコリドを開環重合すると、ポリグリコール酸が得られる。乳酸の二分子間環状エステルであるラクチドを開環重合すると、ポリ乳酸が得られる。

【 0 0 0 5 】

環状エステルは、一般に、原料として使用した α -ヒドロキシカルボン酸や直鎖状の α -ヒドロキシカルボン酸オリゴマーなどの遊離カルボン酸化合物、水などの不純物を含んでいる。水などの不純物は、微量であっても、環状エステルの開環重合に悪影響を及ぼすので、開環重合に際して、可能な限り不純物を除去した高純度の環状エステルを使用することが提案されている。

【 0 0 0 6 】

他方、脂肪族ポリエステルの分子量を制御するために、環状エステルの開環重合に際し、分子量調整剤として高級アルコールなどのアルコール類が使用されている。環状エステルに含まれている遊離カルボン酸化合物の量に基づいて、アルコール類の添加量を定める方法も提案されている。

【 0 0 0 7 】

例えば、従来、グリコリドを開環重合するに際し、再結晶などで精製した実質的に純粋なグリコリドを使用し、かつ、分子量調整剤としてラウリルアルコールなどの高級アルコールを使用する方法が採用されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

【 0 0 0 8 】

また、環状エステルから水などの不純物を除去するための精製方法が提案されている（例えば、特許文献 2 参照。）。この文献には、環状エステルに含まれている水、 α -ヒドロキシカルボン酸やその低分子量オリゴマーなどの不純物は、開始剤、連鎖移動剤、触媒失活剤等の様々な作用を及ぼして、開環重合を阻害するので、これらの不純物を除去すべきことが指摘されている。

【 0 0 0 9 】

水分含有量が 8 0 p p m 以下で、酸価が 0 . 1 0 m g K O H / g 以下の環状エ

ステルを開環重合させる脂肪族ポリエステル製造方法が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。この文献には、環状エステル中の水分量を減少させると、重合速度を速くして、高分子量のポリマーが得られること、また、アルコールを重合系に存在させると、水分の作用を抑制して、品質のよい脂肪族ポリエステルを製造できることが記載されている。

【0010】

環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造する方法において、環状エステル中に含まれる遊離カルボン酸化合物の量に基づいて、反応系に添加する水酸化化合物の量を定めることを特徴とする製造方法が提案されている（例えば、特許文献4参照。）。該文献には、遊離カルボン酸化合物として、環状エステルの製造時に用いた α -ヒドロキシカルボン酸や直鎖状の α -ヒドロキシカルボン酸オリゴマーが示されており、水酸化化合物として、炭素数12～18の一価の直鎖状飽和脂肪族アルコールが好ましいことが記載されている。

【0011】

該文献には、環状エステル中に水分や遊離カルボン酸化合物などの不純物が含まれていると、重合反応に悪影響を及ぼして、同一重合条件下でも、狙った分子量のポリマーを製造するというターゲッティングが不可能であることが指摘されている。該文献には、水分の含有量が多いと脂肪族ポリエステルの分子量の制御が困難となる傾向を示すので、分子量を精度良く制御するために、環状エステル中の水分を100ppm以下にすることが好ましいと記載されている。

【0012】

さらに、該文献には、環状エステル中の水分については、重合直前の精製・乾燥工程において除去することが容易であるが、遊離カルボン酸化合物は、除去することが困難であり、重合反応に与える影響も大きく、しかも貯蔵中に微量の水分により環状エステルが開環して新たな遊離カルボン酸化合物を生成し易いことが指摘されている。該文献には、環状エステルに含まれる遊離カルボン酸化合物を定量して、それに見合う量の水酸化化合物（例えば、高級アルコール）を添加することにより、目標どおりの分子量を有する脂肪族ポリエステルを製造する方法が提案されている。

【0013】

このように、環状エステルの開環重合により脂肪族ポリエステルを製造する方法において、水分や遊離カルボン酸化合物などの不純物を可能な限り除去した高純度の環状エステルを使用し、かつ、分子量調整剤としてアルコール類、特に高級アルコール類を使用することが公知の技術水準であった。近年、グリコリドなどの環状エステルを高純度で製造する技術が開発され、水分などの不純物の含有量が小さな環状エステルを製造したり、入手することは比較的容易になってきている。他方、ポリグリコール酸などの脂肪族ポリエステルが工業的規模で製造される状況になると、分子量調整剤として高級アルコールを使用することに伴う問題が顕在化することが予想される。

【0014】

分子量調整剤としてアルコール類が使用されているのは、その水酸基が分子量調整に寄与するためであるが、その中でも、高級アルコールが汎用されている理由は、高級アルコールは、水酸基濃度が低いため、計量誤差が小さく、重合仕込み操作上の利点があるためである。例えば、ポリグリコール酸などの脂肪族ポリエステル製造を小規模で行う場合、分子量調整剤として使用するアルコール類の使用量は極めて僅かであるが、アルコール類の分子量が大きくなるほど、その使用量が多くなり、計量精度やハンドリング性がよくなる。また、高級アルコールは、開環重合温度よりも高い沸点を有しており、安定した重合操作が期待できる。

【0015】

しかし、ラウリルアルコール（ドデカノールまたはドデシルアルコールともいう）などの高級アルコールは、高価であることや、粘性があるため、重合反応系に導入するときに導入装置（例えば、シリンジ）内に残存し易く、ロスが大きいことなどの問題があった。さらに、高級アルコールは、工業的規模での脂肪族ポリエステル製造に使用する場合には、(1)その使用量が多くなること、(2)高級アルコールを保存したり、重合装置に導入するために一時使用するタンクや計量装置が大型化すること、(3)可燃性であるため、使用する装置に安全対策が必要になること、(4)装置を使用した後、装置の洗浄が必要になること、(5)装置の洗

浄に用いた洗浄液の処理が必要になることなど、脂肪族ポリエステル製造コストアップにつながる多くの問題を抱えている。

【0016】

また、環状エステルに高級アルコールを添加すると、開始剤としても作用するため、高級アルコールが導入されたポリマー構造を有する脂肪族ポリエステルが生成し、脂肪族ポリエステルの物性が変動する。さらに、高級アルコールは、環状エステルに対する溶解性が十分ではなく、その結果、開環重合反応が不均一に起り、分子量や溶融粘度の正確な制御に問題があった。

【0017】

【特許文献1】

米国特許第3,442,871号明細書(第1頁、表)

【特許文献2】

特開平8-301864号公報(第2-3頁)

【特許文献3】

特開平10-158371号公報(第2-3頁)

【特許文献4】

特許第3075665号明細書(第1、3-5頁)

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、グリコリドなどの環状エステルを開環重合してポリグリコール酸などの脂肪族ポリエステルを製造する方法において、分子量調整剤として高級アルコールを使用することなく、溶融粘度や分子量等の物性を正確に制御することができる新規な製造方法を提供することにある。

【0019】

本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究した結果、環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造する方法において、水分含有率が60ppm(重量基準)以下にまで高度に精製した環状エステルをモノマーとして使用し、該環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整することにより、脂肪族ポリエステルの溶融粘度、分子量、及び黄色度のうちの少

なくとも一つの物性を制御できることを見出した。

【0020】

水は、環状エステルの開環重合を阻害する不純物として可能な限り除去することが技術常識であったが、驚くべきことに、分子量調整剤として優れた作用を有することが判明した。例えば、グリコリドに極めて少量の水を添加して、全プロトン濃度を低水準の範囲内に調整すると、分子量調整剤を用いない場合や分子量調整剤として高級アルコールを用いた場合に比べて、高分子量かつ高溶融粘度のポリグリコール酸を得ることができる。

【0021】

また、水の添加により全プロトン濃度を変化させると、ポリグリコール酸などの脂肪族ポリエステルの溶融粘度や分子量が変動するが、この場合、全プロトン濃度と溶融粘度や分子量との間に相関関係があり、全プロトン濃度を水の添加により調整することによって、目標とする溶融粘度や分子量を有する脂肪族ポリエステルを製造することができる。しかも、水を分子量調整剤として使用すると、高級アルコールを用いた場合に比べて、生成ポリマー中の残存モノマーなどの揮発性成分（揮発分）の含有量を顕著に低減することができる。さらに、水を分子量調整剤として使用すると、脂肪族ポリエステルの溶融粘度や分子量が低い範囲では、黄色度（YI）が小さくなり、着色が抑制されたポリマーを得ることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0022】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造する方法において、水分含有率が60ppm以下の精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整することにより、脂肪族ポリエステルの溶融粘度、分子量、及び黄色度のうちの少なくとも一つの物性を制御することを特徴とする脂肪族ポリエステルの製造方法が提供される。

【0023】

【発明の実施の形態】

1. 環状エステル

本発明で用いる環状エステルとしては、 α -ヒドロキシカルボン酸の二分子間環状エステル及びラクトンが好ましい。二分子間環状エステルを形成する α -ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、グリコール酸、L-及び/またはD-乳酸、 α -ヒドロキシ酪酸、 α -ヒドロキシイソ酪酸、 α -ヒドロキシ吉草酸、 α -ヒドロキシカプロン酸、 α -ヒドロキシイソカプロン酸、 α -ヒドロキシヘプタン酸、 α -ヒドロキシオクタン酸、 α -ヒドロキシデカン酸、 α -ヒドロキシミリスチン酸、 α -ヒドロキシステアリン酸、及びこれらのアルキル置換体などを挙げることができる。

【0024】

ラクトンとしては、例えば、 β -プロピオラクトン、 β -ブチロラクトン、ピロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0025】

環状エステルは、不斉炭素を有する物は、D体、L体、及びラセミ体のいずれでもよい。これらの環状エステルは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。2種以上の環状エステルを使用すると、任意の脂肪族コポリエステルを得ることができる。環状エステルは、所望により、共重合可能なその他のモノマーと共重合させることができる。他のモノマーとしては、例えば、トリメチレンカーボネート、1,3-ジオキサンなどの環状モノマーなどが挙げられる。

【0026】

環状エステルの中でも、グリコール酸の二分子間環状エステルであるグリコリド、L-及び/またはD-乳酸の二分子間環状エステルであるL-及び/またはD-ラクチド、及びこれらの混合物が好ましく、グリコリドがより好ましい。グリコリドは、単独で使用するができるが、他の環状モノマーと併用してポリグリコール酸共重合体（コポリエステル）を製造することもできる。ポリグリコール酸共重合体を製造する場合、生成コポリエステルの結晶性、ガスバリア性などの物性上の観点から、グリコリドの共重合割合は、好ましくは60重量%、より好ましくは70重量%以上、特に好ましくは80重量%以上とすることが望ま

しい。また、グリコリドと共重合させる環状モノマーとしては、ラクチドが好ましい。

【0027】

環状エステルの製造方法は、特に限定されない。例えば、グリコリドは、グリコール酸オリゴマーを解重合する方法により得ることができる。グリコール酸オリゴマーの解重合法として、例えば、米国特許第2,668,162号明細書に記載の溶融解重合法、特開2000-119269号公報に記載の固相解重合法、特開平9-328481号公報や国際公開第02/14303A1パンフレットに記載の溶液相解重合法等を採用することができる。K. ChujoらのDie Makromolekulare Chemie, 100 (1967), 262-266に報告されているクロロ酢酸塩の環状縮合物として得られるグリコリドも用いることができる。

【0028】

グリコリドを得るには、上記解重合法の中でも、溶液相解重合法が好ましい。溶液相解重合法では、(1) グリコール酸オリゴマーと230～450℃の範囲内の沸点を有する少なくとも一種の高沸点極性有機溶媒とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱して、(2) 該オリゴマーの融液相の残存率(容積比)が0.5以下になるまで、該オリゴマーを該溶媒に溶解させ、(3) 同温度で更に加熱を継続して該オリゴマーを解重合させ、(4) 生成した2量体環状エステル(すなわち、グリコリド)を高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、(5) 溜出物からグリコリドを回収する。

【0029】

高沸点極性有機溶媒としては、例えば、ジ(2-メトキシエチル)フタレートなどのフタル酸ビス(アルコキシアルキルエステル)、ジエチレングリコールジベンゾエートなどのアルキレングリコールジベンゾエート、ベンジルブチルフタレートやジブチルフタレートなどの芳香族カルボン酸エステル、トリクレジルホスフェートなどの芳香族リン酸エステル、ポリエチレンジアルキルエーテルなどのポリアルキレングリコールエーテル等を挙げることができ、該オリゴマーに対して、通常、0.3～50倍量(重量比)の割合で使用する。高沸点極性有機溶

媒と共に、必要に応じて、該オリゴマーの可溶化剤として、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどを併用することができる。グリコール酸オリゴマーの解重合温度は、通常、230℃以上であり、好ましくは230～320℃である。解重合は、常圧下または減圧下に行うが、0.1～90.0 kPa (1～900 mbar) の減圧下に加熱して解重合させることが好ましい。

【0030】

環状エステルとしては、水分含有率が60 ppm (重量基準) 以下、好ましくは50 ppm以下、より好ましくは40 ppm以下の精製した環状エステルを使用する。環状エステル中の水分含有率が高すぎると、分子量調整剤として水を添加しても、所望の溶融粘度や分子量などを有するポリマーを得ることが困難になる。また、環状エステルに含まれる水分量が多すぎると、環状エステルの加水分解や重合反応などが起り、 α -ヒドロキシカルボン酸や直鎖状の α -ヒドロキシカルボン酸オリゴマーが生成し易くなり、その結果、分子量調整剤として水を添加しても、所望の溶融粘度や分子量などを有するポリマーを得ることが困難になる場合がある。

【0031】

環状エステル中に不純物として含まれるヒドロキシカルボン酸化合物の含有率は、できるだけ低い方が好ましい。環状エステル中の α -ヒドロキシカルボン酸の含有率は、好ましくは200 ppm (重量基準) 以下、より好ましくは150 ppm以下、さらに好ましくは130 ppm以下、特に好ましくは100 ppm以下である。

【0032】

環状エステル中には、通常、直鎖状の α -ヒドロキシカルボン酸オリゴマーが含まれている。このオリゴマーは、殆んどが直鎖状の α -ヒドロキシカルボン酸二量体である。環状エステル中の直鎖状の α -ヒドロキシカルボン酸オリゴマーの含有率は、好ましくは2,000 ppm以下、より好ましくは1,500 ppm以下、さらに好ましくは1,200 ppm以下、特に好ましくは1,000 ppm以下である。

【0033】

グリコリドやラクチドなどの環状エステルは、不純物として含まれている微量の水分によって、貯蔵中に加水分解反応や重合反応が起り、 α -ヒドロキシカルボン酸や直鎖状の α -ヒドロキシカルボン酸オリゴマーの含有率が上昇傾向を示す。そのため、精製直後の環状エステルは、水分含有率が50ppm以下、 α -ヒドロキシカルボン酸含有率が100ppm、直鎖状の α -ヒドロキシカルボン酸オリゴマー含有率が1,000ppm以下であることが望ましい。なお、環状エステルの精製は、常法に従って、粗環状エステルの再結晶処理や乾燥処理などを組み合わせることによって行うことができる。

【0034】

2. 脂肪族ポリエステルの製造方法

環状エステルを用いて脂肪族ポリエステルを製造するには、環状エステルを加熱して開環重合させる方法を採用することが好ましい。この開環重合は、実質的に塊状による開環重合法である。開環重合は、触媒の存在下に、通常100～270℃、好ましくは120～260℃の範囲内の温度で行われる。

【0035】

触媒としては、各種環状エステルの開環重合触媒として使用されているものであればよく、特に限定されない。このような触媒の具体例としては、例えば、スズ(Sn)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、アンチモン(Sb)、ジルコニウム(Zr)、亜鉛(Zn)など金属化合物の酸化物、塩化物、カルボン酸塩、アルコキシドなどが挙げられる。より具体的に、好ましい触媒としては、例えば、ハロゲン化スズ(例えば、二塩化スズ、四塩化スズなど)、有機カルボン酸スズ〔例えば、2-エチルヘキサン酸スズなどのオクタン酸スズ〕などのスズ系化合物；アルコキシチタネートなどのチタン系化合物；アルコキシアルミニウムなどのアルミニウム系化合物；ジルコニウムアセチルアセトンなどのジルコニウム系化合物；ハロゲン化アンチモンなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

触媒の使用量は、一般に、環状エステルに対して少量でよく、環状エステルを

基準として、通常0.0001～0.5重量%、好ましくは0.001～0.1重量%の範囲内から選択される。

【0037】

本発明では、開環重合に先立って、環状エステル中に不純物として含まれる水分やヒドロキシカルボン酸化合物の含有量を測定し、それぞれの含有量に基づいて、不純物の全プロトン量を算出する。環状エステル中の水分含有率は、カールフィッシャー水分計を用いて測定する。環状エステル中に含まれる α -ヒドロキシカルボン酸や直鎖状の α -ヒドロキシカルボン酸オリゴマーは、それぞれのカルボキシル基をアルキルエステル基に変換した後、ガスクロマトグラフィ分析などにより定量する。

【0038】

環状エステル中に含まれる不純物の全プロトン濃度は、環状エステル中に不純物として含まれるヒドロキシカルボン酸化合物と水分との合計量に基づいて算出する。例えば、グリコリドの場合は、微量の水分と、グリコール酸及び直鎖状のグリコール酸オリゴマーからなるヒドロキシカルボン酸化合物とが不純物として含まれている。精製グリコリドに含まれる直鎖状のグリコール酸オリゴマーの殆んどは、グリコール酸二量体である。ラクチドの場合には、水分、乳酸、直鎖状の乳酸オリゴマーが不純物として含まれている。これらのヒドロキシカルボン酸化合物に基づくプロトン濃度（モル%）は、それぞれの含有量と分子量と水酸基数（通常1個）とに基づいて算出される。水分のプロトン濃度（モル%）は、水分の含有量と分子量とに基づいて算出される。プロトン濃度は、環状エステルと不純物との合計量を基準とするモル%として算出される。

【0039】

環状エステル中に含まれる不純物の全プロトン濃度は、好ましくは0.01～0.5モル%、より好ましくは0.02～0.4モル%、特に好ましくは0.03～0.35モル%である。不純物全プロトン濃度は、精製によるヒドロキシカルボン酸化合物の低減化に限界があり、極度に低くすることは困難である。不純物全プロトン濃度が高すぎると、水の添加による溶融粘度や分子量などの正確な制御が困難になる。

【0040】

本発明では、水分含有率が60ppm以下の精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整することにより、生成する脂肪族ポリエステル、ポリエステルの溶融粘度、分子量、及び黄色度のうちの少なくとも一つの物性を制御する。精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を好ましくは0.09モル%超過2.0モル%未満、より好ましくは0.1～1.0モル%の範囲内に調整する。

【0041】

溶融粘度は、脂肪族ポリエステルの成形条件を設定するのに必要とされる物性であり、成形物の機械的強度などを予測するのににも使用される物性である。したがって、目標とする溶融粘度を有する脂肪族ポリエステルを製造することは、生産技術の観点から重要な課題である。脂肪族ポリエステルの分子量も成形条件の設定や成形物の機械的強度に関連する物性である。脂肪族ポリエステルの黄色度は、脂肪族ポリエステルの品質を示す指標であり、また、所望の色調に着色する上でも重要な物性である。

【0042】

精製環状エステルに水を添加することなく開環重合を行うと、生成ポリマー中に未反応モノマーが残留し易くなる。残留モノマーを主成分とする揮発分の含有量が多くなると、ポリマーの品質が低下することに加えて、溶融粘度が低下し、黄色度も大きくなる。環状エステルの精製の程度を制御するだけでは、ポリマーの溶融粘度等まで制御することは困難である。

【0043】

分子量調整剤として高級アルコールを用いた場合には、揮発分量を幾分低減することができるものの、未だ十分ではなく、かなりの割合で残留モノマーを含むポリマーが生成する。そのため、高級アルコールを用いたのでは、生成ポリマーの溶融粘度を正確に制御することが困難である。すなわち、高級アルコールを用いて脂肪族ポリエステルの分子量（例えば、重量平均分子量）を調整することは可能であるが、残留モノマー量が多いため、高分子量ポリマーであっても、溶融粘度が低い場合が生じる。この場合、ポリマーの溶融粘度は、その分子量のみな

らず残留モノマー量によっても影響を受ける。また、分子量調整剤として高級アルコールを用いると、黄色度を小さくすることが困難である。

【0044】

これに対して、精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整すると、生成ポリマーの溶融粘度、分子量、黄色度などの物性を正確に制御することができる。驚くべきことに、分子量調整剤として水を使用すると、開環重合の反応効率が高く、残留モノマーを主成分とする揮発分の含有量を顕著に低減できることが判明した。つまり、分子量調整剤として水を用いると、高分子量かつ高溶融粘度のポリマーを合成することができる。水の添加により、環状エステル中の全プロトン濃度を変化させると、揮発分（残留モノマー）量を低水準に抑えたままで、生成ポリマーの溶融粘度と分子量を所望の範囲に制御することができる。その結果、環状エステル中の全プロトン濃度とポリマーの溶融粘度や分子量との間に緊密な相関関係が生じる。

【0045】

具体的に、水の添加量を変化させて環状エステル中の全プロトン濃度を変化させたこと以外は、同じ重合条件（反応容器、重合温度、重合時間、モノマーの種類と精製度など）で開環重合を行い、得られた脂肪族ポリエステルの溶融粘度や分子量、黄色度を測定した結果をデータベースとして、回帰分析を行うと、前記の如き相関関係を明らかにすることができる。

【0046】

例えば、グリコリドに水を添加して全プロトン濃度を変化させ、そして、グリコリドの開環重合によって得られたポリグリコール酸の溶融粘度、重量平均分子量、及び黄色度を測定したところ、これら各物性と全プロトン濃度との間に関連性のあることが判明した。

【0047】

データベースに基づいて回帰分析を行うには、例えば、独立変数（説明変数）としてグリコリドの全プロトン濃度（ x ）を使用し、従属変数（被説明変数）としてポリグリコール酸の溶融粘度（ y ）を使用する。回帰分析の結果、これらの間には、線形モデル、両対数モデル、半対数モデルの関係式が成立することが分

かった。これらの中でも、下記式(1)

【0048】

【数1】

$$y = a \cdot b^x \quad (1)$$

【0049】

(a及びbは、パラメータである。)

で表わされる半対数モデルの関係式が重相関R及び重決定 R^2 が最も高いことが判明した。

【0050】

この関係式(1)に目標とする溶融粘度値(y)を代入すると、それに対応する全プロトン濃度(x)を算出することができる。そこで、この全プロトン濃度(x)と環状エステル中の不純物プロトン濃度(水を添加する前の全プロトン濃度)との差を算出し、その差の量に相当する水を添加すると、目標とする溶融粘度を有する脂肪族ポリエステルを得ることができる。

【0051】

したがって、精製した環状エステル(例えば、グリコリド)に水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整するに際し、予め求めておいた環状エステル中の全プロトン濃度と制御すべき物性値との間の関係式に基づいて、制御すべき物性の目標値に対応する全プロトン濃度となるように、環状エステルに添加する水の量を調整すれば、目標とする溶融粘度を有する脂肪族ポリエステル(例えば、ポリグリコール酸)を製造することができる。

【0052】

本発明の方法によれば、同じ重合条件下で環状エステルの全プロトン濃度を水の添加により調整することにより、溶融粘度のみならず、重量平均分子量などの分子量をも制御することができる。その理由は、分子量調整剤として水を使用することにより、溶融粘度に影響を及ぼす揮発分の生成量を顕著に抑制することができるからである。

【0053】

前記式(1)の如き半対数モデルの関係式が成立する理由は、水の添加量を少なくして、環状エステルの全プロトン濃度を低く抑え、分子量調整剤として高級アルコールを使用した場合や、分子量調整剤を添加しない場合に比べて、より高分子量かつ高溶融粘度の脂肪族ポリエステルが得られるからである。

【0054】

また、水の添加量を多くして、環状エステル中の全プロトン濃度を高くしていくと、生成ポリマーの溶融粘度と分子量が低下していくが、黄色度(イエローインデックス; YI)がそれに逆比例して小さくなり、着色度が改善されることが分かった。したがって、環状エステルの全プロトン濃度を水の添加により調整することにより、射出成形などに適した低溶融粘度で黄色度の小さな脂肪族ポリエステルを製造することができる。

【0055】

本発明の方法によれば、脂肪族ポリエステルの溶融粘度、分子量、及び黄色度を制御することができる。したがって、環状エステルの全プロトン濃度とこれらの物性と間のデータベースに基づいて、単純回帰分析または重回帰分析などの回帰分析を行うことにより、線形モデルや非線形モデル(両対数モデルや片対数モデル)の関係式を容易に作成することができ、それによって、目標とする物性値に対応する全プロトン濃度となるように水の添加量を調整することができる。これらの関係式のモデルとしては、重相関 R 及び重決定 R^2 が最も高いモデルを選択することが望ましい。

【0056】

環状エステルの開環重合は、重合容器を用いて行うか、モノマーの種類によっては押出機の中で行うなど任意であるが、通常は、重合容器内で塊状開環重合する方法を採用することが好ましい。例えば、グリコリドを加熱すると溶融して液状になるが、加熱を継続して開環重合させると、精製ポリマーが析出して、最終的には固体の開環重合体を得られる。重合時間は、開環重合法や重合温度などによって変化するが、容器内での開環重合法では、通常10分間～100時間、好ましくは30分間～50時間、より好ましくは1～30時間である。重合転化率は、通常95%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上であり

、未反応モノマーの残留を少なくし、かつ、生産効率を高める上で、フル・コンバージョンとすることが最も好ましい。

【0057】

したがって、本発明では、精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整した後、環状エステルを触媒の存在下に加熱溶融させ、次いで、溶融状態の環状オレフィンを開環重合して生成ポリマーを析出させる開環重合法を採用することが好ましい。この重合法は、塊状での開環重合法である。

【0058】

さらに、本発明によれば、精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整した後、環状エステルを触媒の存在下に溶融槽内で加熱溶融させ、次いで、溶融状態の環状エステルを両端が開閉可能な複数の管を備えた重合装置に移送し、各管内で密閉状態で開環重合して生成ポリマーを析出させる方法がより好ましい。密閉系で重合温度を制御することにより、目標とする溶融粘度などの物性を有するポリマーを安定的に、かつ、再現性良く製造することができる。

【0059】

本発明の方法では、環状エステル（例えば、グリコリドまたはグリコリドを主成分とする環状エステル）の開環重合により、温度240℃及び剪断速度121 sec^{-1} で測定した溶融粘度が好ましくは50～6,000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは100～5,000 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ のポリグリコール酸を得ることができる。また、本発明の方法によれば、重量平均分子量が好ましくは50,000以上、より好ましくは80,000以上、特に好ましくは100,000以上の高分子量の脂肪族ポリエステルを製造することができる。重量平均分子量の上限は、500,000程度である。

【0060】

さらに、本発明の方法によれば、黄色度（YI）が4～20程度の脂肪族ポリエステルを得ることができ、分子量を調整することによって、黄色度を制御することができる。例えば、重量平均分子量を200,000以下、さらには、18

0,000以下にすることにより、黄色度(YI)が10以下のポリマーを得ることができる。

【0061】

本発明では、環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造する方法において、分子量調整剤として水を使用する。従来技術水準によれば、水は、不純物として環状エステルの開環重合に悪影響を及ぼし、特に重合速度、分子量、溶融粘度に悪影響を及ぼすので、環状エステル中の水分含有量を可能な限り減少させることが教示されるだけである。

【0062】

環状エステル中の水分が脂肪族ポリエステルの分子量や溶融粘度に影響を及ぼすことは、水を分子量調整剤として使用できることまで示唆するものではない。水は、高級アルコールに比べて低分子量であるため、計量精度が低い。しかも、水は、開環重合温度よりも沸点が低く、反応系の水分濃度を正確に調整することは困難である。さらに、環状エステル中の水分量と脂肪族ポリエステルの溶融粘度や分子量との間には、正確な相関関係があるわけではない。したがって、水が分子量調整剤として作用し、かつ、実用性能に優れていることは、先行技術からは到底示唆されない。

【0063】

ところが、グリコリドなどの環状エステルの開環重合により、ポリグリコール酸などの脂肪族ポリエステルを製造する場合、高純度の環状エステルを使用し、該環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整することにより、生成ポリマーの溶融粘度や分子量を正確に制御できることが見出された。環状エステル中の全プロトン濃度は、水の添加量に加えて、不純物として含有されている水分やヒドロキシカルボン酸化合物の量にも依存する。水の添加により環状エステル中の全プロトン量を調整することにより、脂肪族ポリエステルの溶融粘度や分子量を制御できることは知られていなかった。

【0064】

脂肪族ポリエステルを工業的規模で大量生産する場合には、分子量調整剤として比較的大量の水を使用することになるため、計量精度の問題を克服することが

可能である。また、重合装置を工夫して密閉系装置などを採用することにより、重合反応系の水分濃度、ひいては全プロトン濃度を厳密に維持することも可能である。

【0065】

高級アルコールに比べて、水は、安価であるばかりではなく、装置の単純化、縮小化に有効である。また、水を分子量調整剤として使用すると、装置の洗浄操作や洗浄液の処理などが不必要になる。水を用いる方法によれば、低エネルギー化、クリーン化、環境保全にも適した製造プロセスを提供することができる。水としては、蒸留水、イオン交換水などの実質的に不純物を含有しない精製した水を使用することが好ましい。

【0066】

本発明の製造方法は、原料供給手段や重合反応器などと分析手段及び情報処理装置とを連結することにより、自動化または半自動化することが可能である。例えば、溶解槽に供給する環状エステルを自動サンプリングして、その中に含まれる不純物量を分析し、その分析結果を情報処理装置に入力すると共に、演算手段により前記の如き関係式に基づいて算出した目標とする溶融粘度に対応する全プロトン濃度とを対比し、その差に応じた水の量を算出して、制御動作信号を生成させて、必要量の水と環状エステルを溶解槽に供給する方法を採用することができる。

【0067】

また、本発明の製造方法によれば、環状エステル中の全プロトン濃度から生成する脂肪族ポリエステル溶融粘度などの物性値を予測することができるので、所望の溶融粘度などの物性値を有するポリマーを得るために、各バッチで得られたポリマーのブレンド比を決定することもできる。

【0068】

【実施例】

以下に、合成例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。分析法、測定法、計算法などは、以下の通りである。

【0069】

(1) 不純物定量分析:

高純度アセトン10mlの中に、約1gを精秤したグリコリドと内部標準物質として4-クロロベンゾフェノン50mgとを加え、十分に溶解させた。その溶液約1mlを採取し、該溶液にジアゾメタンのエチルエーテル溶液を添加した。添加量の目安は、ジアゾメタンの黄色が残るまでとする。黄色く着色した溶液に1mlをガスクロマトグラフ装置に注入し、内部標準物質の面積比とグリコリド及び内部標準物質の添加量を基にメチルエステル化されたグリコール酸及びグリコール酸二量体を定量した。

【0070】

<ガスクロマトグラフィ分析条件>

装置: 日立G-3000、

カラム: TC-17 (0.25mm ϕ ×30m)、

気化室温度: 290℃、

カラム温度: 50℃で5分間保持後、20℃/分の昇温速度で270℃まで昇温し、270℃で4分間保持、

検出器: FID (水素炎イオン化検出器)、温度: 300℃。

ラクチドについても、グリコリドと同様の方法により、不純物を定量した。

【0071】

(2) 水分測定:

気化装置付カールフィッシャー水分計〔三菱化学社製CA-100 (気化装置VA-100)〕を用い、予め220℃に設定し加熱した気化装置に、精密に秤量した約2gのポリマーサンプルを入れた。気化装置からカールフィッシャー水分測定器に流速250ml/分で乾燥窒素ガスを流した。サンプルを気化装置に導入した後、気化した水分をカールフィッシャー液に導入し、電気伝導度がバックグラウンドより+0.1 μ g/Sまで下がった時点を終点とした。モノマーの水分測定については、気化装置の温度を140℃にし、電気伝導度がバックグラウンドより+0.05 μ g/Sまで下がった時点を終点とした。

【0072】

(3) プロトン濃度の算出法:

環状エステル中の全プロトン濃度は、環状エステル中に含まれるヒドロキシカルボン酸化合物と水との合計量に基づいて算出する。ヒドロキシカルボン酸化合物に基づくプロトン濃度（モル％）は、それぞれの含有量と分子量と水酸基数とに基づいて算出される。他方、水に基づくプロトン濃度は、環状エステル中に含まれている不純物の水分、処理槽などの雰囲気中に含まれている水分、及び添加水の合計量と分子量とに基づいて算出される。

【0073】

(4) モノマー溶解槽内の水分測定：

モノマー溶解槽内部に予め乾燥空気を流しておき、その雰囲気の相対湿度を湿度計で求めた。その雰囲気の温度から絶対温度を算出し、それと槽容積から、槽内部の水分量を算出した。

【0074】

(5) 揮発分測定：

生成ポリマーの粉碎品をアルミニウム製カップに約10g精秤し、乾燥空気を流速約10リットル／分で流した120℃の恒温乾燥機に入れて、6時間放置した。所定時間後、該カップを取り出して、シリカゲルを入れたデシケーター中で30分間以上放置した。その後、室温にまで冷却してから重量を測定し、初期値に対する重量減少率を算出した。

【0075】

(6) 溶融粘度：

ポリマーサンプルに120℃の乾燥空気を接触させて、水分含有量を100ppm以下にまで低減させた。その後、乾燥器で十分に乾燥した。溶融粘度測定は、キャピラリー（1mmφ×10mmL）を装着した東洋精機製キャピログラフ1-Cを用いて測定した。設定温度240℃に加熱した装置に、サンプル約20gを導入し、5分間保持した後、切断速度121sec⁻¹での溶融粘度を測定した。

【0076】

(7) 色調：

東京電色技術センター製TC-1800を使用し、標準光C、2°視野、及び

表色系の条件で、反射光測定法により測定した。装置は、標準白色板（No. 8417）により校正した。測定は、専用のシャーレ（直径3 cm、高さ1.3 cm）に微粉が入らないように粉碎品サンプルを最密充填し、測定ステージに載せ、サンプルの位置を変えて3回行い、その平均値を算出した。色調は、黄色度を示すYI（イエローインデックス）値を用いた。

【0077】

（8）分子量測定：

ポリマーサンプルを分子量測定で使用する溶媒に溶解させるために、非晶質のポリマーを得る。すなわち、十分乾燥したポリマー約5 gをアルミニウム板に挟み、280℃のヒートプレス機に載せて10秒間加熱した。その後、直ちに水が循環しているプレス機に移し、5 MPaで加圧し、約5分間保持した後、冷却した。このようにして、透明な非晶質のプレスシートを作製した。

【0078】

上記操作により作製したプレスシートからサンプル10 mgを切り出し、このサンプルを5 mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解させたヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）溶液に溶解させて、10 mlの溶液とした。サンプル溶液をテトラフルオロエチレン製のメンブランフィルターで濾過後、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）装置に注入し、分子量を測定した。なお、サンプルは、溶解後30分間以内にGPC装置に注入した。

【0079】

<GPC測定条件>

装置：Shimadzu LC-9A、

カラム：HFIP-806M、2本（直列接続）プレカラム、

カラム温度：40℃、

溶離液：5 mMのトリフルオロ酢酸ナトリウムを溶解させたHFIP溶液、

流速：1 ml/分、

検出器：RI（Refractive Index）

分子量校正：分子量の異なる標準PMMA 5種を用いた。

【0080】

[合成例 1] グリコリドの合成例 (1)

ジャケット付き攪拌槽（「攪拌缶」ともいう）に 70 重量%グリコール酸水溶液を仕込み、常圧で攪拌しながら、ジャケット内に熱媒体油を循環することにより缶内液を 200℃まで加熱昇温し、生成水を系外に留出させながら縮合反応を行った。次いで、缶内液を 200℃に維持した状態で、缶内圧を段階的に 3 kPa まで減圧しながら、生成水、未反応原料などの低沸点物質を留去し、グリコール酸オリゴマーを得た。

【0081】

上記で調製したグリコール酸オリゴマーを SUS 304 製ジャケット付き攪拌槽に仕込み、溶媒としてジエチレングリコールジブチルエーテルを加え、さらに、可溶化剤としてポリエチレングリコールを加えた。グリコール酸オリゴマーと溶媒との混合物を加熱及び減圧下、解重合反応させて、生成グリコリドと溶媒とを共留出させた。留出物は、温水を循環させた二重管式コンデンサーで凝縮した。凝縮液は、常温の受器に受けた。反応液中の溶媒量を一定に保つために、留出した溶媒量に見合う分の溶媒を連続的に反応槽に供給した。

【0082】

前記反応を継続し、グリコリドと溶媒との混合物を留出させ、凝縮させた。凝縮液から析出しているグリコリドを固液分離し、2-プロパノールで再結晶し、次いで、減圧乾燥した。示差走査熱量計 (DSC) で測定したグリコリドの純度 (面積法) は、99.99%であった。解重合からグリコリドを固液分離するまでの操作を所要の回数繰り返し、回収した固形分を一度に再結晶し、減圧乾燥した。

【0083】

[合成例 2] グリコリドの合成例 (2)

可溶化剤をポリエチレングリコールからオクチルテトラトリエチレングリコールに代えたこと以外は、合成例 1 と同様にして、凝縮液を得た。凝縮液は、温水をジャケットに循環させた受器に受けた。受器内の凝縮液は、二液に層分離し、上層が溶媒で、下層がグリコリド液体であった。二液の層を形成後も解重合反応を続け、かつ、共留出を続けると、コンデンサーにより冷却されたグリコリドは

、液滴となって溶媒層を通過し、下層のグリコリド層に凝縮されていった。反応液中の溶媒量を一定に保つため、上層の溶媒層を反応槽内に連続的に戻した。反応系の圧力を一時的に常圧に戻し、受器の底部から液状グリコリドを抜き出し、再び圧力を元に戻し、解重合反応を続けた。この操作を数回繰り返した。

【0084】

回収した液状グリコリドは、室温にまで冷却されると固化した。該グリコリドを2-プロパノールを用いて再結晶し、次いで、減圧乾燥した。DSCにより測定したグリコリドの純度（面積法）は、99.99%であった。解重合からグリコリドを固液分離するまでの操作を所要の回数繰り返し、回収した固形分を一度に再結晶し、減圧乾燥した。

【0085】

〔合成例3〕 グリコリドの合成例（3）

合成例1において、溶媒をジエチレングリコールジブチルエーテルからトリエチレングリコールブチルオクチルエーテルに代え、かつ、可溶化剤をポリエチレングリコールからポリエチレングリコールモノメチルエーテルに代えたこと以外は、合成例1と同様にしてグリコリドを得た。さらに、合成例1においては、解重合反応系から回収したグリコリドを再結晶により精製したのに対し、塔型精製装置を用いて精製した。解重合後、塔型精製装置の下部に設けた原料結晶の仕込み口へ固液分離した粗グリコリド結晶を一定速度で連続的に投入した。塔型精製装置内部に装着された攪拌装置で該グリコリドを上昇させながら攪拌し、精製装置内での精製結晶成分の降下融解液と上昇粗グリコリド結晶との向流接触により精製した。この精製装置の上部に設けられた取出口から精製後の結晶を、一定速度で連続的に取り出した。回収した精製グリコリドは、DSC測定による純度（面積法）が99.99%以上であった。

【0086】

〔実施例1〕

スチームジャケット構造と攪拌機を備え、密閉可能な12リットルのSUS製容器（溶融槽）内に、合成例2に従って製造したグリコリド〔グリコール酸60ppm、グリコール酸二量体460ppm、水21ppm、不純物全プロトン濃

度 $0.062 \text{ mol} \%$) $2,000 \text{ g}$ 、二塩化スズ2水和物 0.060 g (30 ppm)、及び水 0.13 g [容器内の雰囲気に含まれる水分 (湿気) 0.08 g を考慮] を加え、全プロトン濃度 (設定プロトン濃度) を $0.13 \text{ mol} \%$ に調整した。

【0087】

容器を密閉し、攪拌しながらジャケットにスチームを循環させて、内容物の温度が 100°C になるまで加熱した。この内容物は、加熱途中で溶融し均一な液体になった。内容物の温度を 100°C に保持したまま、内径 25 mm の金属 (SUS304) 製管からなる装置に移した。この装置は、管が設置されている本体部と金属 (SUS304) 製の上下板からなり、本体部と上下板のいずれもジャケット構造を備えており、ジャケット部に熱媒体油を循環させる構造になっている。内容物を該装置に移送する際には、下板を取り付けてあり、各管内に移送が終了したら、直ちに上板を取り付けた。本体部及び上下板のジャケット部に 170°C の熱媒体油を循環させ、7時間保持した。所定時間後、ジャケットに循環させている熱媒体油を冷却することにより、重合装置を冷却した。室温付近まで冷却し、下板を取り外し、生成ポリグリコール酸の塊状物を取り出した。この重合方式によれば、収率は、ほぼ 100% になる。塊状物を粉砕機により粉砕した。得られた粉砕物について、物性を測定した。結果を表1に示す。

【0088】

分子量調整剤として水を用いてグリコリドの開環重合を行う場合、前記の如き重合条件 (モノマーの精製度、重合装置の種類、触媒の種類と量、重合温度、重合時間など) を前提として、実験により蓄積したデータベースに基づいて回帰分析を行うと、これらの間には、以下のような非線形の関係式の得られることが分かった。

【0089】

すなわち、独立変数 (説明変数) として全プロトン濃度 (x) を用い、開環重合体の溶融粘度 (y) を従属変数 (被説明変数) とすると、これらの間には、以下のような半対数モデルの非線形の関係式 (1) を得ることができる。

【0090】

【数2】

$$y = a \cdot b^x \quad (1)$$

【0091】

前記重合条件下では、 $a = 10000$ 、 $b = 0.0004325$ である。この式(1)は、下記の式(2)

【0092】

【数3】

$$\log y = \log a + x \log b \quad (2)$$

【0093】

に書き変えることができ、より具体的に、データベースから下記式(3)

【0094】

【数4】

$$\log y = 4.00 \times -3.364x \quad (3)$$

【0095】

が導き出される。

【0096】

上記半対数モデルの関係式は、重相関及び重決定 R^2 が高く($R^2 = 0.9986$)、実験データに最も近似していることが判明した。実施例1において、水を添加することにより全プロトン濃度を $0.13 \text{ mol } \%$ に設定したのは、溶融粘度が約 $3,600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の開環重合体を得るためである。その結果、表1に示すように、溶融粘度が $3,490 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の開環重合体を得ることができた。

【0097】

【実施例2】

全プロトン濃度を $0.18 \text{ mol } \%$ に調整するために水 0.28 g 〔容器内の雰囲気に含まれる水分(湿気) 0.08 g を考慮〕を加えたこと以外は、実施例1と同様に行った。水を添加して全プロトン濃度を $0.18 \text{ mol } \%$ に調整したのは、溶融粘度が約 $2,500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の開環重合体を得るためであったが、そ

の結果、溶融粘度が $2,550 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の開環重合体を得られた。結果を表1に示す。

【0098】

[実施例3]

全プロトン濃度を $0.22 \text{ mol} \%$ に調整するために水 0.43 g 〔容器内の雰囲気に含まれる水分（湿気） 0.05 g を考慮〕を加えたこと以外は、実施例1と同様に行った。水を添加して全プロトン濃度を $0.22 \text{ mol} \%$ に調整したのは、溶融粘度が約 $1,800 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の開環重合体を得るためであったが、その結果、溶融粘度が $1,920 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の開環重合体を得られた。結果を表1に示す。

【0099】

[実施例4]

全プロトン濃度を $0.47 \text{ mol} \%$ に調整するために水 1.16 g 〔容器内の雰囲気に含まれる水分（湿気） 0.11 g を考慮〕を加えたこと以外は、実施例1と同様に行った。水を添加して全プロトン濃度を $0.47 \text{ mol} \%$ に調整したのは、溶融粘度が約 $260 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の開環重合体を得るためであったが、その結果、溶融粘度が $260 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の開環重合体を得られた。結果を表1に示す。

【0100】

[比較例1]

水を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様に行った。溶解槽内の雰囲気に含まれる水分（湿気） 0.08 g を考慮すると、全プロトン濃度は、 $0.09 \text{ mol} \%$ であった。結果を表1に示す。

【0101】

[比較例2]

全プロトン濃度を $0.13 \text{ mol} \%$ に調整するために1-ドデシルアルコール 1.24 g 〔容器内の雰囲気に含まれる水分（湿気） 0.09 g を考慮〕を加えたこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0102】

[比較例3]

全プロトン濃度を0.18mol%に調整するために1-ドデシルアルコール
2.91g〔容器内の雰囲気に含まれる水分（湿気）0.08gを考慮〕を加え
たこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0103】

〔比較例4〕

全プロトン濃度を0.13mol%に調整するために1-オクチルアルコール
0.96g〔容器内の雰囲気に含まれる水分（湿気）0.08gを考慮〕を加え
たこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0104】

【表 1】

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
分子量調整剤		水	水	水	水	なし	1-ドデシル アルコール	1-ドデシル アルコール	1-オクチル アルコール
設定プロトン濃度	mol%	0.13	0.18	0.22	0.47	0.09	0.13	0.18	0.13
水分	ppm	21	21	21	21	21	21	21	21
不純物全プロトン濃度	mol%	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062	0.062
溶解槽内水分 (湿気)	g	0.076	0.080	0.054	0.109	0.076	0.090	0.084	0.076
実際の水添加量	g	0.13	0.28	0.43	1.16	-	-	-	-
アルコール添加量	g	-	-	-	-	-	1.24	2.91	0.96
重合温度	°C	170	170	170	170	170	170	170	170
重合時間	hr	7	7	7	7	7	7	7	7
ポリマー物性									
揮発分量	%	0.10	0.10	0.07	0.05	0.80	0.25	0.30	0.32
水分	ppm	78	55	33	37	40	50	30	40
溶解粘度	Pa・s	3,490	2,550	1,920	260	1,500	3,150	2,200	2,900
重量平均分子量		214,000	198,000	177,000	104,000	198,000	200,000	185,000	195,000
黄色度 (YI)		13.7	11.1	6.0	5.7	15.0	13.0	11.6	17.8

【0105】

表1の結果から明らかなように、本発明の方法によれば（実施例1～4）、少量の水を添加することにより、目的とする溶融粘度を持つグリコリドの開環重合体（ポリグリコール酸）を得ることができる。実施例1と比較例2とを対比すると、分子量調整剤として水を用いた場合（実施例1）の方が、高級アルコールを用いた場合（比較例2）に比べて、揮発分（残留モノマーなど）の含有量が少なくなり、溶融粘度及び重量平均分子量が高くなっていることが分かる。

【0106】

実施例3及び4に特に顕著に表われているのは、水を分子量調整剤として用いると、溶融粘度や重量平均分子量が比較的小さく領域では、黄色度（YI）が著しく改善される傾向である。溶融粘度が低く、黄色度（YI）が小さな開環重合体は、射出成形用ポリマーとして好適である。

【0107】

水を添加しない場合（比較例1）や高級アルコールを分子量調整剤として用いた場合（比較例2～4）には、開環重合体中の揮発分量が多くなる。これに対して、水を分子量調整剤として使用すると（実施例1～4）、揮発分量を顕著に減らすことができる。

【0108】

【実施例5】

全プロトン濃度（設定プロトン濃度）を0.22mol%に調整するために水0.42g〔容器内の雰囲気に含まれる水分（湿気）0.07gを考慮〕を加えて、重合装置の本体及び上下板のジャケット部に200℃の熱媒体油を循環させ5時間保持したこと以外は、実施例3と同様に行った。結果を表2に示す。

【0109】

【比較例5】

全プロトン濃度を0.18mol%に調整するために1-ドデカノール3.15g〔容器内の雰囲気に含まれる水分（湿気）0.06gを考慮〕を加えて、重合装置の本体及び上下板のジャケット部に200℃の熱媒体油を循環させ5時間保持したこと以外は、比較例3と同様に行った結果を表2に示す。

【0110】

【表2】

	単位	実施例 5	比較例 5
分子量調整剤		水	1-ドデシルアルコール
設定プロトン濃度	mol%	0.22	0.18
水分	ppm	21	21
不純物全プロトン濃度	mol%	0.062	0.062
溶融槽内水分（湿気）	g	0.070	0.060
実際の水添加量	g	0.42	-
アルコール添加量	g	-	3.15
重合温度	℃	200	200
重合時間	hr	5	5
ポリマー物性			
揮発分量	%	0.10	0.35
水分	ppm	42	40
溶融粘度	Pa·s	1,300	1,950
重量平均分子量		160,000	170,000
黄色度 (YI)		10.0	14.9

【0111】

実施例 5 は、実施例 3 において、重合温度を 170℃ から 200℃ に変更し、かつ、重合時間を 7 時間から 5 時間に変更した場合に相当するが、揮発分量が少なく、黄色度 (YI) が小さな開環重合体を得られている。これに対して、比較例 5 は、比較例 4 において、重合温度を 170℃ から 200℃ に変更し、かつ、重合時間を 7 時間から 5 時間に変更した場合に相当するが、揮発分量が多く、黄色度 (YI) も大きい開環重合体を得られている。

【0112】

【実施例 6】

スチームジャケット構造と攪拌機を備え、密閉可能な 56 リットルの SUS 製容器に、合成例 2 に従って製造した別のロットのグリコリド（グリコール酸 50 ppm、グリコール酸二量体 360 ppm、水 33 ppm、不純物全プロトン濃度 0.060 mol%）22, 500 g、二塩化スズ 2 水和塩 0.68 g（30 ppm）、及び水 2.11 g〔容器内の雰囲気に含まれる水分（湿気）0.34 g を考慮〕を加え、全プロトン濃度 0.13 mol% に調整した。

【0113】

容器を密閉し、内容物を攪拌しながらジャケットにスチームを循環させ、内容物を 100℃まで加熱した。内容物は、加熱途中で均一な液体になった。内容物の温度を 100℃に保持したまま、内径 24 mm の金属 (SUS304) 製管からなる装置に移した。この装置は、管が設置されている本体部と金属 (SUS304) 製の上下板からなり、本体部と上下板のいずれもがジャケット構造を備えており、ジャケット部に熱媒体油を循環させる構造になっている。内容物を該装置に移送する際には、下板を取り付けてあり、各管内に移送が終了したら、直ちに上板を取り付けた。本体部及び上下板のジャケット部に 170℃熱媒体油を循環させ、7 時間保持した。所定時間後、ジャケットに循環させている熱媒体油を冷却することにより、重合装置を冷却した。室温付近まで冷却し、下板を取り外し、生成ポリグリコール酸の塊状物を取り出した (収率ほぼ 100%)。この塊状物を、粉砕機により粉砕し、その粉砕物の諸物性を測定した。結果を表 3 に示す。

【0114】

[実施例 7]

実施例 6 で使用したグリコリドをアルミニウム製の缶に入れ、乾燥窒素でパージした後、蓋をして室温で放置した。4 週間後、ドライボックス中でその缶を開け、グリコリドを一部取り出して分析したところ、グリコール酸 100 ppm、グリコール酸二量体 1000 ppm、水 21 ppm を含有し、不純物全プロトン濃度が 0.115 mol% に変化していた。このグリコリドを用い、全プロトン濃度 (設定プロトン濃度) を 0.13 mol% に調整するために水 0.17 g [溶解容器内の雰囲気に含まれる水分 (湿気) 0.35 g を考慮] を加えたこと以外は、実施例 6 と同様に行った。結果を表 3 に示す。

【0115】

[実施例 8]

実施例 7 と同様にして 4 週間保存したグリコリドについて、不純物の分析を行うことなく、保存前と同じ不純物量 (すなわち、不純物全プロトン濃度 0.060 mol%) であると仮定して、実施例 6 と全く同じように、水 2.11 g [溶解容器内の雰囲気に含まれる水分 (湿気) 0.35 g を考慮] を加えた。実際の

全プロトン濃度（設定プロトン濃度）は、0.1855 mol% となっている。
結果を表3に示す。

【0116】

【表3】

	単位	実施例6	実施例7	実施例8
分子量調整剤		水	水	水
設定プロトン濃度	mol%	0.13	0.13	0.1855
水分	ppm	33	21	21
不純物全プロトン濃度	mol%	0.060	0.115	0.115
溶融槽内水分（湿気）	g	0.335	0.346	0.346
実際の水添加量	g	2.11	0.17	2.11
重合温度	℃	170	170	170
重合時間	hr	7	7	7
ポリマー物性				
揮発分量	%	0.15	0.12	0.03
水分	ppm	35	26	18
溶融粘度	Pa·s	3,780	3,810	2,320
重量平均分子量		220,000	215,000	175,000
黄色度(YI)		16.2	17.2	11.1

【0117】

実施例6と実施例7とを対比すると、貯蔵中にグリコリドに含まれる不純物量が増大し、不純物全プロトン濃度が変動しても、分子量調整剤として水を添加して、設定プロトン濃度を調整すると、ほぼ同じレベルの溶融粘度、重量平均分子量、黄色度(YI)を有する開環重合体の得られることが分かる。実施例8の場合には、経時変化による不純物の分析を行わずに、不純物全プロトン濃度が一定に保持されていると仮定して添加する水の量を決めたので、実施例6に比べて、溶融粘度、重量平均分子量、黄色度(YI)がかなり変化した開環重合体を得られている。勿論、実施例8においても、重合前に不純物の分析を行えば、水の添加により所望の設定プロトン濃度により、所望の溶融粘度などの値を有する開環重合体を得ることが可能である。

【0118】

【実施例9】

合成例2に従って製造した別のロットのグリコリド22, 500 g（グリコール酸80 ppm、グリコール酸二量体570 ppm、水35 ppm、不純物全プ

ロトン濃度0.084mol%)を用い、全プロトン濃度(設定プロトン濃度)を0.13mol%に調整するために水1.49g[容器内の雰囲気に含まれる水分(湿気)0.11gを考慮]を加えたこと以外は、実施例6と同様に行った。結果を表4に示す。

【0119】

[実施例10]

合成例3で製造したグリコリド22, 500g(グリコール酸70ppm、グリコール酸二量体420ppm、水10ppm、不純物全プロトン濃度0.053mol%)を用い、全プロトン濃度を0.13mol%に調整するために水2.40g[容器内の雰囲気に含まれる水分(湿気)0.27gを考慮]を加えたこと以外は、実施例6と同様に行った。結果を表4に示す。

【0120】

[実施例11]

合成例4で製造したグリコリド22, 500g(グリコール酸70ppm、グリコール酸二量体500ppm、水21ppm、不純物全プロトン濃度0.068mol%)を用い、全プロトン濃度を0.13mol%に調整するために水1.82g[容器内の雰囲気に含まれる水分(湿気)0.36gを考慮]を加えたこと以外は、実施例6と同様に行った。結果を表4に示す。

【0121】

【表 4】

	単位	実施例 9	実施例 10	実施例 11
分子量調整剤		水	水	水
設定プロトン濃度	mol%	0.13	0.13	0.13
水分	ppm	35	10	21
不純物全プロトン濃度	mol%	0.084	0.053	0.068
溶融槽内水分（湿気）	g	0.112	0.273	0.363
実際の水添加量	g	1.49	2.40	1.82
重合温度	℃	170	170	170
重合時間	hr	7	7	7
ポリマー物性				
揮発分量	%	0.11	0.01	0.03
水分	ppm	59	59	52
溶融粘度	Pa・s	3,470	3,390	3,630
重量平均分子量		205,000	218,000	215,000
黄色度 (YI)		15.0	10.4	15.0

【0122】

実施例 9～11 の実験結果は、各不純物の含有量と不純物全プロトン濃度が異なるグリコリドを用いた場合であっても、水の添加により設定プロトン濃度を調整することにより、所望の溶融粘度と重量平均分子量を有し、残留モノマー量の少ない開環重合体の得られることを示している。

【0123】

【実施例 12】

モノマーとして、合成方法 2 で製造したグリコリド 22, 0.50 g（グリコール酸 50 ppm、グリコール酸二量体 380 ppm、水 20 ppm、不純物全プロトン濃度 0.053 mol%）と、L-ラクチド 4.50 g（乳酸 0 ppm、乳酸二量体 270 ppm、水 8 ppm、不純物全プロトン濃度 0.030 mol%）とを用い、全プロトン濃度（設定プロトン濃度）を 0.105 mol% に調整するために水 1.45 g [容器内の雰囲気に含まれる水分（湿気） 0.27 g を考慮] を加え、重合装置のジャケット部に 170℃ 熱媒体油を循環させ、また、上下板の温度も 170℃ に保温し、24 時間保持したこと以外は、実施例 6 と同様に行った。重合終了後、生成ポリ（グリコール酸／L-乳酸）共重合体の塊状物の収率は、ほぼ 100% であった。この塊状物を、粉砕機により粉砕し、その粉砕物の諸物性を測定した。結果を表 5 に示す。

【0124】

[実施例13]

グリコリド22, 050g (グリコール酸70ppm、グリコール酸二量体360ppm、水20ppm、不純物全プロトン濃度0.054mol%)と、L-ラクチド450g (乳酸0ppm、乳酸二量体270ppm、水8ppm、不純物全プロトン濃度0.030mol%)とを用い、全プロトン濃度(設定プロトン濃度)を0.124mol%に調整するために水2.06g〔容器内の雰囲気に含まれる水分(湿気)0.36gを考慮〕を加えたこと以外は、実施例12と同様に行った。重合終了後、生成ポリ(グリコール酸/L-乳酸)共重合体の塊状物の収率は、ほぼ100%であった。この塊状物を、粉砕機により粉砕し、その粉砕物の諸物性を測定した。結果を表5に示す。

【0125】

[比較例6]

水を添加しないこと以外は、実施例12と同様に行った。溶解容器内の雰囲気に含まれる水分(湿気)0.36gを考慮すると、全プロトン濃度は、0.064mol%であった。重合終了後、生成ポリグリコール酸の塊状物の収率は、ほぼ100%であった。結果を表5に示す。

【0126】

【表 5】

	単位	実施例 12	実施例 13	比較例 6
仕込み組成 (GL/L-LA)	wt/wt	98/2	98/2	98/2
分子量調整剤		水	水	なし
設定プロトン濃度	mol%	0.105	0.124	0.064
グリコール酸	ppm	50	70	50
グリコール酸二量体	ppm	380	360	380
グリコリド中水分	ppm	20	20	20
グリコリド中不純物全 プロトン濃度	mol%	0.053	0.054	0.053
L-乳酸	ppm	0	0	0
L-乳酸二量体	ppm	270	270	270
L-ラクチド中水分	ppm	8	8	8
L-ラクチド中不純物 全プロトン濃度	mol%	0.030	0.030	0.030
モノマー全量中不純物 全プロトン濃度	mol%	0.053	0.054	0.053
溶融槽内水分 (湿気)	g	0.270	0.360	0.360
実際の水添加量	g	1.45	2.06	-
重合温度	℃	170	170	170
重合時間	hr	24	24	24
ポリマー物性				
揮発分量	%	0.16	0.20	0.91
水分	ppm	70	70	65
溶融粘度	Pa·s	3,100	2,380	1,200
重量平均分子量		212,000	193,000	203,000
黄色度 (YI)		19.0	17.8	23.2

【0127】

実施例 12 及び 13 の結果から、グリコリドとラクチドとの開環共重合体の場合にも、水が分子量調整剤として効果的であり、揮発分量が少なく、所望の溶融粘度と重量平均分子量を有する開環共重合体の得られることが分かる。分子量調整剤として水を用いない場合（比較例 6）には、揮発分量が多く、溶融粘度が所望の値より低い開環共重合体を得られ、黄色度 (YI) も大きくなる。

【0128】

【実施例 14】

グリコリド 21, 375 g (グリコール酸 60 ppm、グリコール酸二量体 460 ppm、水 21 ppm、不純物全プロトン濃度 0.063 mol%) と、L-ラクチド 1, 125 g (乳酸 0 ppm、乳酸二量体 270 ppm、水 8 ppm

、不純物全プロトン濃度 $0.030\text{mol}\%$)を用い、全プロトン濃度(設定プロトン濃度)を $0.095\text{mol}\%$ に調整するために水 0.90g 〔容器内の雰囲気に含まれる水分(湿気) 0.27g を考慮〕を加えたこと以外は、実施例12と同様に行った。重合終了後、生成ポリ(グリコール酸/L-乳酸)共重合体の塊状物の収率は、ほぼ 100% であった。この塊状物の粉碎物の諸物性を測定した。結果を表6に示す。

【0129】

〔実施例15〕

グリコリド21, 375g (グリコール酸 60ppm 、グリコール酸二量体 570ppm 、水 30ppm 、不純物全プロトン濃度 $0.078\text{mol}\%$)と、L-ラクチド1, 125g (乳酸 0ppm 、乳酸二量体 270ppm 、水 8ppm 、不純物全プロトン濃度 $0.030\text{mol}\%$)を用い、全プロトン濃度(設定プロトン濃度)を $0.117\text{mol}\%$ に調整するために水 1.12g 〔容器内の雰囲気に含まれる水分(湿気) 0.31g を考慮〕を加えたこと以外は、実施例14と同様に行った。重合終了後、生成ポリ(グリコール酸/L-乳酸)共重合体の塊状物の収率は、ほぼ 100% であった。結果を表6に示す。

【0130】

〔比較例7〕

水を添加しないこと以外は、実施例14と同様に行った。溶解容器内の雰囲気に含まれる水分(湿気) 0.27g を考慮すると、全プロトン濃度は、 $0.069\text{mol}\%$ であった。重合終了後、生成ポリグリコール酸の塊状物の収率は、ほぼ 100% であった。結果を表6に示す。

【0131】

【表 6】

	単位	実施例 14	実施例 15	比較例 7
仕込み組成 (GL/L-LA)	wt/wt	95/5	95/5	95/5
分子量調整剤		水	水	なし
設定プロトン濃度	mol%	0.095	0.117	0.069
グリコール酸	ppm	60	60	60
グリコール酸二量体	ppm	460	570	460
グリコリド中水分	ppm	21	30	21
グリコリド中不純物全 プロトン濃度	mol%	0.063	0.078	0.063
L-乳酸	ppm	0	0	0
L-乳酸二量体	ppm	270	270	270
L-ラクチド中水分	ppm	8	8	8
L-ラクチド中不純物 全プロトン濃度	mol%	0.030	0.030	0.030
モノマー全量中不純物 全プロトン濃度	mol%	0.061	0.076	0.061
溶融槽内水分 (湿気)	g	0.270	0.310	0.270
実際の水添加量	g	0.90	1.12	-
重合温度	℃	170	170	170
重合時間	hr	24	24	24
ポリマー物性				
揮発分量	%	0.19	0.25	1.01
水分	ppm	90	90	75
溶融粘度	Pa·s	2,200	1,140	1,040
重量平均分子量		170,000	144,000	168,000
黄色度 (YI)		20.9	19.0	25.0

【0132】

実施例 14 及び 15 の結果から、グリコリドとラクチドとの開環共重合体の場合にも、水が分子量調整剤として効果的であり、揮発分量が少なく、所望の溶融粘度と重量平均分子量を有する開環共重合体の得られることが分かる。分子量調整剤として水を用いない場合（比較例 7）には、揮発分量が多く、溶融粘度が所望の値より低い開環共重合体を得られ、黄色度 (YI) も大きくなる。

【0133】

【発明の効果】

本発明によれば、グリコリドなどの環状エステルを開環重合してポリグリコール酸などの脂肪族ポリエステルを製造する方法において、分子量調整剤として高級アルコールを使用することなく、溶融粘度や分子量等の物性を正確に制御する

ことができる製造方法が提供される。本発明によれば、高度に精製した環状エステルをモノマーとして使用し、該環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整することにより、脂肪族ポリエステルの溶融粘度、分子量、及び黄色度のうちの少なくとも一つの物性を制御することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造する方法において、分子量調整剤として高級アルコールを使用することなく、溶融粘度や分子量等の物性を正確に制御することができる製造方法を提供すること。

【解決手段】 環状エステルを開環重合して脂肪族ポリエステルを製造する方法である。水分含有率が60ppm以下の精製した環状エステルに水を添加して、環状エステル中の全プロトン濃度を調整することにより、脂肪族ポリエステルの溶融粘度、分子量、及び黄色度のうちの少なくとも一つの物性を制御する脂肪族ポリエステルの製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001100]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

氏 名 呉羽化学工業株式会社